

DE4021847

Publication Title:

Process for the production of water-swellaable products using superfines of water-swellaable polymers

Abstract:

Abstract of DE4021847

The invention concerns a method for the preparation of water-swellaable products, using very fine particles of water-swellaable polymers, characterized by the following steps: (a) very fine particles of water-swellaable polymer are dispersed in a monomer which is liquid at room temperature and which does not cause the polymer to swell, (b) the dispersion obtained in step (a) is mixed with an aqueous solution of the monomer, (c) the mixture obtained in stage (b) is polymerized by the addition of catalysts and/or by irradiation and (d) the polymer gel is comminuted and dried. The invention also concerns a water-insoluble, water-swellaable polymer which absorbs aqueous and serum fluids and blood, and can be produced by the method described above. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 21 847 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 21 847.3
㉑ Anmeldetag: 9. 7. 90
㉒ Offenlegungstag: 16. 1. 92

㉓ Int. Cl.⁵:
C 08 F 2/16
C 08 F 2/44
A 61 L 15/22
B 01 J 20/26
// C 08 F 2/10, 20/06,
20/10, 20/34, 26/10,
18/08

DE 40 21 847 A 1

㉔ Anmelder:
Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 4150 Krefeld,
DE

㉕ Vertreter:
Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 5000 Köln

㉖ Erfinder:
Brehm, Helmut, 4150 Krefeld, DE; Dahmen, Kurt,
Dipl.-Chem. Dr., 4050 Mönchengladbach, DE;
Mertens, Richard, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE

㉗ Entgegenhaltungen:
DE 37 41 158 A1
DE 37 41 157 A1
GB 22 08 804 A
EP 03 49 240 A2
EP 03 21 755 A1
EP 03 18 989 A1
EP 02 90 814 A2

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉘ Verfahren zur Herstellung wasserquellbarer Produkte unter Verwendung von Feinstanteilen wasserquellbarer Polymerer

㉙ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserquellbarer Produkte unter Verwendung von Feinstanteilen wasserquellbarer Polymerer, das durch folgende Schritte gekennzeichnet ist: a) Dispergieren der wasserquellbaren polymeren Feinstanteile in einem bei Raumtemperatur flüssigen Monomeren, das die polymeren Feinstanteile nicht anquillt, b) Vermischen der in Stufe a) erhaltenen Dispersion mit einer wäßrigen Monomerlösung, c) Polymerisation der in Stufe b) erhaltenen Mischung durch Zugabe von Katalysatoren und/oder Belichtung sowie d) Zerkleinern und Trocknen des Polymergels. Die Erfindung betrifft ferner ein wasserunlösliches, wasserquellbares, wäßrige und seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierendes Polymer, erhältlich nach dem vorgenannten Verfahren.

DE 40 21 847 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung von Feinstanteilen von wasserquellbaren Polymeren in eine anwendungstechnisch wiederverwertbare Form, d. h. ein Recyclingverfahren für diese Feinstanteile.

Bei der Herstellung wasserquellbarer Polymerer entstehen zwangsläufig Anteile feiner Partikel, die aufgrund ihrer geringen Größe, z. B. in Windeln und Inkontinenzartikeln, nicht verwendet werden können, da sie zu Dosierschwierigkeiten und Staubbildung führen sowie eine reduzierte Quellkapazität haben. Feinstanteile in wasserquellbaren Polymerpartikeln führen zu Produkten mit verringerter Quellkapazität, verursacht durch das sogenannte Blocken, d. h. durch ein Sperren des Partikelhaufwerks gegen vordringende Flüssigkeit. Aus den genannten Gründen werden polymere Feinstanteile kleiner 200 μm , bevorzugt kleiner 100 μm , vor ihrem Einsatz in Hygieneartikel abgetrennt.

Die Herstellung wasserquellbarer Polymerer ist bekannt. Ein typisches Verfahren zur Herstellung wasserquellbarer Polymerpartikel durch inverse Suspensionspolymerisation einer wäßrigen Lösung aus Acrylsäure und Alkali- bzw. Ammoniumacrylat in einem Kohlenwasserstoff und Vernetzung des Polymeren wird in der US-PS 46 98 404 beschrieben.

Die Europäische Patentanmeldung A1 02 05 674 beschreibt die Lösungspolymerisation im wesentlichen säuregruppentragender Monomerer in Gegenwart eines vernetzend wirkenden Mittels. Nach der Neutralisation der Säuregruppen des Polymeren zu mindestens 25% und Trocknung des Polymergels wird ein wasserquellbares Polymeres von hoher Gelstärke und mit geringen Mengen an extrahierbaren Anteilen gewonnen.

Die Europäische Patentanmeldung A2 03 12 952 beschreibt die Polymerisation von Carboxylgruppen tragenden Monomeren, die zu mindestens 20% neutralisiert sind, in Gegenwart dispergierter Vernetzer.

Die kontinuierliche Copolymerisation einer Acrylsäure enthaltenden Monomerlösung, wobei die Acrylsäure zumindest zu 20% in neutralisierter Form vorliegt, wird in der Europäischen Patentanmeldung A2 02 80 541 beschrieben.

Bei jedem Verfahren zur Herstellung wasserquellbarer Polymerpartikel, sei es durch Lösungs-, Emulsions-, Suspensions- oder Pfropfpolymerisation, entstehen Feinstanteile, die die anwendungstechnischen Eigenschaften des Polymeren verschlechtern. Die Feinstanteile entstehen zwangsläufig während der Polymerisation oder einem der nachfolgenden Aufarbeitungsschritte. Diese Feinstanteile kleiner 200 μm , insbesondere kleiner 100 μm , werden vor der Verwendung in Hygieneartikeln, z. B. durch Sieben, aus dem Haufwerk abgetrennt. Je nach Lage des Siebschnittes fallen bis zu 25% wasserquellbare Feinstanteile an, die bisher sehr speziellen Anwendungen in begrenztem Maße zugeführt werden.

Da die wasserquellbaren polymeren Feinstanteile einen erheblichen Wert darstellen, hat es nicht an Versuchen gefehlt, sie in eine wiederverwertbare Form, beispielsweise durch Agglomeration, zu überführen. So beschreibt die DE-OS 37 41 157 den Aufbau von Granulaten durch thermische Behandlung einer Mischung wasserquellbarer, polymerer Feinstpartikel mit schmelz- bzw. sinterbaren pulverförmigen Feststoffen.

In der DE-OS 37 41 158 wird ein Verfahren zur Agglomeration von wasserquellbaren polymeren Feinstanteilen beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Lösungen oder Dispersionen zum Aufbau von Agglomeraten eingesetzt werden. Der Nachteil agglomerierter Feinstanteile ist ihre geringe Stabilität bei mechanischer Belastung, wie sie z. B. beim Transport und bei der Verarbeitung auftritt.

In der US-Anmeldung 2 86 115 vom 19. 12. 1988 wird ein Verfahren zur Wiederaufarbeitung von wasserquellbaren polymeren Feinstpartikeln zu einem sogenannten Superabsorber, d. h. einem Polymermaterial, welches große Mengen Wasser oder Körperflüssigkeiten absorbieren kann, beschrieben, bei dem die Feinstpartikel mittels einer wäßrigen Lösung in ein Gel überführt und das Gel gemahlen und getrocknet wird. Die zur Gelbildung verwendete wäßrige Lösung enthält ein Persulfatsalz. Die hier beschriebene Behandlung der wasserquellbaren polymeren Feinstpartikel mit Wasser mit dem Ziel, ein homogenes Gel zu erhalten, ist verfahrenstechnisch aufwendig, da eine Verteilung des Wassers durch das eingangs beschriebene Blocken behindert wird und nichtbenetztes, trockenes Polymeres eingeschlossen wird. Ein Polymergel, das 30% wasserquellbares Polymeres enthält, — wie es z. B. nach der Lösungspolymerisation von Acrylsäure, die zu 70% teilneutralisiert vorliegt, erhalten wird — ist nur noch in Knetmaschinen zu behandeln. Weiterhin benötigt dieses Verfahren zur Überführung von wasserquellbaren polymeren Feinstpartikeln in ein Gel große Mengen Wasser, das durch Trocknung wieder entfernt werden muß.

In "Houben-Weyl", Methoden der organischen Chemie, Band XIV/I, Seite 1043 (1961) wird die Herstellung einer leicht gießbaren Masse beschrieben, die aus einer Suspension von Polymethacrylsäuremethylester-Pulver zweier unterschiedlicher Korngrößen in monomerem Methacrylsäuremethylester besteht.

Die Rückführung von wasserquellbaren, polymeren Feinstanteilen mit dem Ziel, diese Feinstpartikel homogen verteilt einzupolymerisieren, stößt jedoch bei der Polymerisation wäßriger Monomerlösungen auf erhebliche verfahrenstechnische Schwierigkeiten.

Die polymeren Feinstanteile haben vor allem die Eigenschaft, bei Kontakt mit wäßrigen Systemen und/oder Wasserdampf zu quellen. Diese Eigenschaft wird geradezu ausgenutzt in der DE-PS 27 37 994, die ein Verfahren zur Herstellung von Hydrogelen beschreibt, indem eine wäßrige Monomerlösung, z. B. aus Acrylsäuresalz und Acrylamid, durch ionisierende Strahlung polymerisiert wird. Die Methode benutzt Verdickungsmittel als Verfahrenshilfsmittel, um die wäßrige Monomerenmischung unbeweglich zu machen und sie daran zu hindern zu fließen. Neben hochmolekularen, wasserlöslichen Polymerisaten, die sich in der Monomerenlösung lösen und diese verdicken, können auch wasserunlösliche Polyelektrolyt-Hydrogele als Verdickungsmittel wirksam sein, wenn sie einer Teilchengröße kleiner 250 μm entsprechen.

Die unerwünschte Quellung der Polymerpartikel und das damit verbundene Verbacken kann bisher nur vermieden werden, wenn ein unpolares, organisches Lösungsmittel als Dispersionsmedium für die Pulverpartikel verwendet wird, wie in der US-PS 47 27 097 beschrieben ist. In dieser Patentschrift werden wasserabsorbierende

Harze in z. B. n-Hexan, Cyclohexan oder Ligroin dispergiert und anschließend mit hydrophilen Monomeren imprägniert. Die Verwendung solcher flüchtiger, brennbarer, unpolarer Lösungsmittel macht aber das Verfahren aus ökologischen und ökonomischen Gründen unvorteilhaft. Selbst die mögliche Mitverwendung polarer, mit Wasser mischbarer Lösungsmittel wie z. B. Methanol, Ethanol, Aceton oder Dioxan, die den Quellvorgang der Polymerpulver im Gemisch mit Wasser unterdrücken könnten, führt wegen der separaten Abtrennung und Aufarbeitung des verwendeten organischen Lösungsmittels zu zusätzlichen Verfahrensschritten und unvorteilhaft hohen Verfahrenskosten. 5

Die Partikel neigen bei Kontakt mit Wasser, Wasserdampf oder wäßrigen Lösungen nicht nur zum Verbacken untereinander, sondern auch zum Anbacken an Förder- oder Rührorganen sowie an Reaktorwänden. In der Monomerlösung schlecht verteilte, grobe, durch Verbacken entstandene wasserquellbare Polymerpartikel sedimentieren leichter und können am Boden des Polymerisationsreaktors, z. B. einem Förderband, feste Schichten bilden, die stark anhaften und auch der Zerkleinerung des Polymergels großen Widerstand entgegensetzen. 10

Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung eines wirtschaftlichen, verfahrenstechnisch einfachen Verfahrens, das es ermöglicht, unter Vermeidung von organischen Lösungsmitteln sowie aufwendiger zusätzlicher Trocknung die wasserquellbaren polymeren Feinstpartikel, die zwangsläufig in einem nach den beschriebenen Verfahren hergestellten wasserquellbaren Polymeren enthalten sind, in eine anwendungstechnisch akzeptable, d. h. wiederverwertbare Form zu bringen. 15

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch folgende Schritte gelöst:

- a) man dispergiert die wasserquellbaren polymeren Feinstanteile in einem bei Raumtemperatur flüssigen Monomeren, das die polymeren Feinstanteile nicht anquillt, 20
- b) man vermischt die erhaltene Dispersion mit einer wäßrigen Monomerlösung,
- c) man polymerisiert die erhaltene Mischung durch Zugabe von Katalysatoren und/oder Belichtung,
- d) man zerkleinert, trocknet und mahlt das resultierende Polymergel. 25

Als Monomere, welche die wasserquellbaren polymeren Feinstpartikel nicht anquellen, werden flüssige Monomere, bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Ester der (Meth-)Acrylsäure, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Dimethylamino-alkyl-(meth-)acrylate, Dialkylaminoalkyl-(meth-)acrylamide oder Mischungen dieser Monomeren verwendet. Die aus den wasserquellbaren polymeren Feinstpartikeln und den vorstehenden, bei Raumtemperatur flüssigen Monomeren, welche die Feinstpartikel nicht anquellen, gebildete Dispersion wird sodann mit einer wäßrigen Monomerlösung vermischt, wobei bevorzugt die Dispersion in die wäßrige Monomerlösung gegeben wird. Die wäßrige Monomerlösung enthält Katalysatoren sowie andere übliche bei der Polymerisation verwendeten Zusätze. Die Polymerisation kann nach bekannten Methoden erfolgen, sie kann z. B. statt durch Katalysatoren auch durch Strahlung initiiert werden. 30

Bevorzugt wird als Monomeres Acrylsäure verwendet, d. h. die wasserquellbaren polymeren Feinstanteile werden zunächst in Acrylsäure dispergiert und dann einer wäßrigen Acrylsäurelösung zudosiert. Es ist jedoch auch möglich, zur Bildung der Dispersion der polymeren Feinstanteile und zur Herstellung einer wäßrigen Monomerlösung unterschiedliche Monomere einzusetzen, z. B. Acrylsäure/wäßrige Acrylamidlösung. 35

Beispielsweise wird zur Dispergierung der Feinstpartikel derjenige Anteil an Acrylsäure verwendet, der in der gesamten Monomerenmischung als nicht neutralisierter Anteil vorliegt. 40

Das Vermischen der Dispersion aus wasserquellbaren polymeren Feinstanteilen und die Feinstanteile nicht anquellenden flüssigen Monomeren mit der wäßrigen Monomerlösung erfolgt bevorzugt kurz vor dem Beginn des Polymerisationsschritts, d. h. kurz vor Eintritt in den Polymerisationsreaktor und dem sofortigen Start der Polymerisationsreaktion.

Bei Verwendung von Acrylsäure als nicht anquellendes, flüssiges Monomeres ist es hierbei überraschenderweise nicht erforderlich, die Acrylsäure-Feinstanteile-Dispersion von geringen Mengen Sauerstoff, beispielsweise durch Aufblasen mit Stickstoff zu befreien, bevor die Zugabe der Dispersion zur wäßrigen Monomerenlösung erfolgt. 45

Die in der ersten Verfahrensstufe erhaltene Dispersion wird auf einen Gehalt von 0,5 bis 50 Gew.-% an polymeren Feinstanteilen bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% eingestellt. 50

Nach Vermischen dieser in der ersten Stufe erhaltenen Dispersion gemäß zweiter Verfahrensstufe mit einer wäßrigen Monomerlösung beträgt der Gehalt an polymeren Feinstanteilen, bezogen auf Gesamtmonomere vorteilhaft 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%.

Die polymeren Feinstanteile enthalten oder bestehen aus teilneutralisierten, vernetzten, Hydrogel bildenden natürlichen und/oder synthetischen Polymeren, wobei als synthetische Polymere die vernetzten wasserquellbaren Polyacrylate bevorzugt werden. 55

Die wasserquellbaren polymeren Feinstanteile, die während der Polymerisationsstufe zugegen sind, weisen eine Korngröße von kleiner als 200 µm, vorzugsweise kleiner als 100 µm auf.

Die Menge an rückgeführten feinteiligen Polymeren wird bestimmt durch die zur Verfügung stehende Menge an flüssigem Monomeren. Die Handhabbarkeit der Suspension aus rückgeführtem Feinstaub und flüssigem Monomeren muß gegeben sein. Beispielsweise steht bei der vernetzenden Polymerisation einer Lösung aus 30 Mol.-% Acrylsäure und 70 Mol.-% Natriumacrylat genügend Acrylsäure zur Rückführung von 15 Gew.-% polymerem Feinstaub, bezogen auf Gesamtmonomere, zur Verfügung, um eine pumpfähige Suspension aus polymerem Feinstaub und Acrylsäure zu erzeugen. 60

Das erfindungsgemäße Verfahren kann batchweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt ist die kontinuierliche Verfahrensweise. 65

Bei kontinuierlicher Ausführung des Polymerisationsverfahrens mit Rückführung von Feinstanteilen wird eine wäßrige Alkali- oder Ammoniumacrylatlösung, die ein vernetzend wirkendes Monomeres enthält, durch Spülen

mit Stickstoff weitgehend vom gelösten Sauerstoff befreit und über eine Rohrleitung in den Reaktionsraum gefördert. Gleichzeitig wird ein Pulverstrom aus wasserquellbarem Polymeren kontinuierlich mit einem bei Raumtemperatur flüssigen Monomeren oder einer Mischung von Monomeren, die die polymeren Feinstanteile nicht anquellen, vermischt und kurz vor Eintritt in den Reaktionsraum mit der wäßrigen Monomerlösung vereinigt. Durch Zugabe von bekannten Katalysatoren bzw. Katalysatorsystemen und/oder Belichtung wird die Polymerisation gestartet. Das gewonnene feste Gel wird grob vorzerkleinert und getrocknet. Nach Trocknen erfolgt die Mahlung und Abtrennung von Über- und Unterkorn.

Zur Charakterisierung der wasserabsorbierenden Harze wird das pulverförmige Harz auf 100–850 µm abgesiebt und diese Fraktion auf Retention, Restmonomere und extrahierbare Anteile geprüft.

Die Retention wird nach der Teebeutelmethode bestimmt und als Mittelwert aus drei Messungen angegeben: ca. 200 mg Harz werden in einen Teebeutel eingeschweißt und für 10 Minuten in 0,9%ige NaCl-Lösung getaucht. Anschließend wird der Teebeutel in einer Zentrifuge (Durchmesser 23 cm) bei 1400 Upm 5 Minuten geschleudert und gewogen. Einen Teebeutel ohne wasserabsorbierendes Harz läßt man als Blindwert mitlaufen:

$$\text{Retention} = \frac{\text{Auswaage} - \text{Blindwert}}{\text{Einwaage}} \text{ g/g}$$

Zur Bestimmung der extrahierbaren Anteile werden 0,2 g Polymeres der Korngröße 100 bis 850 µm in 100 g 0,9%iger Kochsalzlösung 1 Stunde bzw. 16 Stunden lang gerührt. Im Filtrat dieser Mischung werden die Carboxylgruppen potentiometrisch titriert und unter Berücksichtigung des Neutralisationsgrades des Polymeren der lösliche Anteil des Polymeren berechnet.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist mehrere Vorteile auf:

Durch die Vordispersierung in einem das Polymere nicht quellenden Medium wird vorteilhaft eine zeitliche Einschränkung im Ablauf des Verfahrens vermieden. Die Dispersion ist über längere Zeit handhabbar. Außerdem ist eine bessere Verteilung auch größerer Mengen pulverförmiger, feinteiliger Substanzen in der wäßrigen Monomerlösung gegeben. Das das Polymere nicht quellende, flüssige Medium ist nicht artfremd, sondern ein Bestandteil der gesamten Monomerlösung. Der Kontakt der wasserquellbaren, polymeren Feinstpartikel mit einem wäßrigen System erfolgt erst kurz vor dem Eintritt in den Polymerisationsreaktor, z. B. einem bewegten Förderband. Ein Verkleben der Feinstpartikel durch Kontakt mit wäßrigen Lösungen oder Wasserdampf oder ein Quellen der Polymerpartikel sowie Anbacken an Wandungen wird so ausgeschlossen. Durch die beschriebenen Maßnahmen wird eine Rückführung des wasserquellbaren Polymeren in den Polymerisationsschritt ermöglicht.

Das beschriebene Verfahren bietet noch einen weiteren, überraschenden Vorteil. Die anwendungstechnischen Kenndaten des unter Zusatz von großen Mengen polymerem, wasserquellbarem Feinstaub erhaltenen wasserquellbaren Polymeren werden weitgehend von der Zusammensetzung des Polymerisationsansatzes und der Art und Menge der Katalysatoren und nicht durch die Kenndaten der Feinstpartikel, wie z. B. Quellkapazität und extrahierbare Anteile, bestimmt. Diese Erkenntnis bietet die Möglichkeit, Feinstpartikel mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden, Feinstpartikel mit vom Monomerenansatz abweichendem Neutralisationsgrad einzusetzen.

Weiterhin können durch Zusatz zum wasserfreien flüssigen Monomeren andere wasserquellbare, synthetische und/oder natürliche Polymere und/oder deren Derivate, wie z. B. Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Cellulose, Guar, Hydroxyethyl- und Carboxymethylcellulose als feinteiliges Pulver eingesetzt und als Dispersion dem wäßrigen Monomerenansatz direkt vor der Polymerisation zugesetzt werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert:

Beispiel 1

In einem zylindrischen Kunststoffgefäß wird eine Monomerlösung aus 187,2 g Acrylsäure, 368,1 g vollentsalztem Wasser und 1,33 g Methylenbisacrylamid angesetzt. Unter Rühren und Kühlen wird mit 229 g 45%iger Natronlauge neutralisiert. Die Lösung wird auf 6°C abgekühlt und mit Stickstoff gespült. Anschließend gibt man 1 g Azo-bis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, gelöst in 10 g Wasser, 0,044 g 35%iges Wasserstoffperoxid, verdünnt mit 2 g Wasser und 0,8 g Natriumperoxidisulfat, gelöst in 5 g Wasser, hinzu. In die Reaktionslösung wird nun eine Suspension aus 60 g polymeren Feinstpartikeln und 78 g Acrylsäure eingetragen, die in einem separaten Gefäß hergestellt wird. Das Feinstpulver von einer Korngröße kleiner 100 µm besteht aus einem schwach vernetzten Polyacrylat mit einem Teebeutelretentionswert von 36 g/g und einem extrahierbaren Anteil nach 16 Stunden von 18%. Mit der Zugabe der Suspension zu der Monomerlösung wird durch Hinzufügen von 0,027 g Ascorbinsäure, gelöst in 2 g Wasser, die Polymerisation gestartet, erkennbar an der Temperaturerhöhung der Monomerlösung bis auf 98°C. Nach 30 Minuten wird der entstandene Gelblock zerkleinert und mit Heißluft bei 150°C getrocknet. Das Polymere wird anschließend gemahlen und auf ein Kornspektrum von 100–850 µm abgesiebt.

Das wasserabsorbierende Polymer weist folgende Eigenschaften auf:

Retention:	28,1 g/g
extrahierbare Anteile:	6,5% (nach 16 Stunden)
Rest-Acrylsäure:	335 ppm

Beispiel 2

Verfahren wird wie in Beispiel 1, nur mit der Maßnahme, daß polymere Feinstanteile, die durch Mahlen eines Stärke-Acrylsäure-Pfropfpolymeren mit der Bezeichnung Sanwet IM 1000 der Fa. Sanyo Chem. Ind. auf kleiner 100 µm gewonnen wurden, eingesetzt (dispergiert) werden.

5

Retention: 29 g/g
 extrahierbare Anteile: 7,2% (16 Stunden-Wert)
 Rest-Acrylsäure: 420 ppm

10

Beispiel 3

Verfahren wird wie in Beispiel 2, jedoch wird ein Feinstpulver mit einer Teilchengröße kleiner 200 µm eingesetzt, das durch Polymerisation von Acrylsäure in Gegenwart von 4% Polyvinylalkohol in der Monomerlösung nach Beispiel 4, jedoch ohne Zusatz von Feinstpulver, erhalten wurde.

15

Kenndaten:

Retention: 26 g/g
 extrahierbare Anteile: 4,0% (nach 1 Stunde)
 Rest-Acrylsäure: 490 ppm

20

Beispiel 4

25

Auf ein Förderband wird eine auf 8°C gekühlte und mit Stickstoff gespülte Monomerenlösung, erhalten durch Lösen von 1326,6 g Acrylsäure und 19,1 Triallylamin in 2146,9 g Wasser und Neutralisation mit 1497,4 g 45%iger Natronlauge, pro Stunde dosiert. Gleichzeitig wird in den Strom der Monomerlösung eine Dispersion aus 426,7 g Acrylsäure und 213,3 g Feinstpulver pro Stunde eingetragen. Außerdem werden separat Lösungen aus 3,4 g Formamidinsulfinsäure in 166,6 g Wasser, 13,03 g tert. Butylhydroperoxid in 186,97 g Wasser und 0,26 g Ascorbinsäure in 199,74 g Wasser pro Stunde kontinuierlich zudosiert. Die Polymerisation läuft innerhalb von 20 Minuten unter Temperaturerhöhung auf ca. 100°C unter Ausbildung eines Gelstranges ab, der anschließend zerkleinert und bei 150°C mit Heißluft getrocknet wird. Das Polymer wird dann gemahlen und auf eine Korngröße von 100–850 µm abgesiebt. Das eingesetzte Feinstpulver mit einer Korngröße kleiner 100 µm stammt aus einer kont. Lösungspolymerisation nach diesem Beispiel, jedoch ohne Zusatz von polymeren Feinstpartikeln.

30

35

Das Endprodukt weist folgende Kenndaten auf:

Retention: 25,5 g/g
 Extrahierbare Anteile: 4,5% (nach 1 Stunde)
 Rest-Acrylsäure: 220 ppm

40

Beispiel 5

In der gleichen Verfahrensweise wie in Beispiel 4 werden 213,3 g pro Stunde Feinstpartikel mit einer Korngröße kleiner 100 µm aus Beispiel 4 verwendet und die Vernetzermenge an Triallylamin auf 14 g pro Stunde gesenkt. Das erhaltene Produkt zeigt folgende Kenndaten:

45

Retention: 28,5 g/g
 Extrahierbare Anteile: 6,5% (nach 1 Stunde)
 Rest-Acrylsäure: 280 ppm

50

Beispiel 6

Beispiel 5 wird wiederholt mit der Maßnahme, daß der polymere Feinstanteil mit einer Korngröße kleiner 100 µm aus Beispiel 4 eingesetzt und die Vernetzermenge auf 4,4 g pro Stunde reduziert wird.

55

Kenndaten:

Retention: 35,1 g/g
 Extrahierbare Anteile: 7,7% (nach 1 Stunde)
 Rest-Acrylsäure: 385 ppm

60

Beispiel 7

Beispiel 6 wird wiederholt mit der Maßnahme, daß 20 Gew.-% der zur Dispergierung der polymeren Feinstpartikel verwendeten Acrylsäure durch Methylacrylsäure ersetzt werden.

65

Kenndaten:

Retention: 36,5 g/g

5

Beispiel 8

Beispiel 7 wird wiederholt mit der Maßnahme, daß die zur Verwendung der polymeren Feinstpartikel verwendete Methacrylsäure durch Vinylacetat ersetzt wird.

10

Kenndaten:

Retention: 32,5 g/g

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wasserquellbarer Produkte unter Verwendung von Feinstanteilen wasserquellbarer Polymerer, das durch folgende Schritte gekennzeichnet ist:

20

a) Dispergieren der wasserquellbaren polymeren Feinstanteile in einem bei Raumtemperatur flüssigen Monomeren, das die polymeren Feinstanteile nicht anquillt,

b) Vermischen der in Stufe a) erhaltenen Dispersion mit einer wäßrigen Monomerlösung

c) Polymerisation der in Stufe b) erhaltenen Mischung durch Zugabe von Katalysatoren und/oder Belichtung sowie

25

d) Zerkleinern und Trocknen des Polymergels.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vermischen der Dispersion mit der wäßrigen Monomerlösung gemäß Stufe b) kurz vor Beginn der Polymerisation nach Stufe c) erfolgt.

30

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Dispersion der polymeren Feinstanteile als Monomere Acrylsäure, Methacrylsäure, Ester der (Meth-) acrylsäure, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Dimethylamino-alkyl-(meth-)acrylate, Dialkylaminoalkyl-(meth-)acrylamide allein oder in Mischung verwendet werden.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe a) eine Dispersion mit einem Gehalt an Feinstanteilen von 0,5 bis 50% Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% hergestellt wird.

35

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die in Stufe b) erhaltene Monomerlösung 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-% polymere Feinstanteile, bezogen auf Gesamtmonomere enthält.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die polymeren Feinstanteile teilneutralisierte, vernetzte, Hydrogel bildende Polymere auf natürlicher und/oder synthetischer Basis enthalten oder daraus bestehen.

40

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die polymeren, wasserquellbaren Polymeren vernetzte Polyacrylate sind.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß wasserquellbare, polymere Feinstanteile mit einer Korngröße kleiner 200 µm, bevorzugt kleiner 100 µm in die Polymerisation zurückgeführt werden.

45

9. Wasserunlösliches, wasserquellbares, wäßrige und seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierendes Polymer, erhältlich nach den Ansprüchen 1 bis 8.

50

55

60

65